






STARCH ESTER




Patent number: WO0031144
Publication date: 2000-06-02
Inventor: TANAKA HIDEYUKI (JP)
Applicant: JAPAN CORN STARCH CO LTD (JP); TANAKA HIDEYUKI (JP)
Classification:
- international: **C08B31/04; C08L3/06; C08B31/00; C08L3/00;** (IPC1-7): C08B31/04
- european: C08B31/04; C08L3/06
Application number: WO1999JP06252 19991110
Priority number(s): JP19980334665 19981125

Also published as:

 EP1142911 (A1)
 US6495679 (B1)
 JP2000159801 (A)
 CA2351079 (A1)
 EP1142911 (B1)

more >>

Cited documents:

 JP10292001
 JP10025301
 JP56081301

Report a data error here

Abstract of WO0031144

A starch ester formed by replacing the hydrogen atoms of reactive hydroxyl groups present in each of starch molecules with C2-4 acyl groups and C6-18 acyl groups. By regulating the degree of replacement with the long-chain acyl groups and that with the short-chain acyl groups, the starch ester can be thermoplastic and moldable even without containing a plasticizer. The starch ester is hence usable as a biodegradable thermoplastic material even when it contains no plasticizers.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11) 特許番号

第2939586号

(45) 発行日 平成11年(1999) 8月25日

(24) 登録日 平成11年(1999) 6月18日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 B 31/04

識別記号

F I

C 0 8 B 31/04

請求項の数12(全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-334665	(73) 特許権者	391026210 日本コーンスターチ株式会社 愛知県名古屋市中区丸の内2丁目20番19号
(22) 出願日	平成10年(1998)11月25日	(72) 発明者	田中 秀行 愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コーンスターチ株式会社 開発研究所内
審査請求日	平成11年(1999) 1月29日	(74) 代理人	弁理士 飯田 昭夫 (外1名)
早期審査対象出願		審査官	弘實 謙二
		(58) 調査した分野(Int.Cl. ⁶ , D B名)	C08B 31/04

(54) 【発明の名称】 澱粉エステル

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 同一澱粉分子の反応性水酸基の水素が、炭素数2～4のアシル基（以下「短鎖アシル基」という。）及び炭素数6～18のアシル基（以下「長鎖アシル基」という。）で置換されてなり、長鎖アシル基置換度及び短鎖アシル基置換度が調整されて可塑剤レスでも熱可塑性して成形加工可能とされていることを特徴とする澱粉エステル。

【請求項2】 同一澱粉分子の反応性水酸基が、短鎖アシル基及び長鎖アシル基で置換されてなり、反応性水酸基の合計アシル基置換度、長鎖アシル基置換度及び短鎖アシル基置換度が調整されて示差熱分析によるガラス転移点(JIS K7121: 以下「ガラス転移点」という。)が140℃以下を示すものであることを特徴とする澱粉エステル。

10

2

【請求項3】 前記ガラス転移点が80～130℃の範囲にあることを特徴とする請求項2記載の澱粉エステル。

【請求項4】 前記長鎖アシル基置換度: 0.06～2.0、前記短鎖アシル基置換度: 0.9～2.7で、かつ合計アシル基置換度: 1.5～2.95、であることを特徴とする請求項1又は2記載の澱粉エステル。

【請求項5】 前記長鎖アシル基置換度: 0.1～1.6、前記短鎖アシル基置換度: 1.2～2.1で、かつ合計アシル基置換度: 1.7～2.9、あることを特徴とする請求項4記載の澱粉エステル。

【請求項6】 同一澱粉分子の反応性水酸基が、短鎖アシル基及び長鎖アシル基で置換されてなる澱粉エステルと生分解性樹脂とが混和されてなり、可塑剤レスでも熱可塑性して成形加工可能なものであることを特徴とする

澱粉エステル系ポリマーアロイ。

【請求項 7】 前記生分解性樹脂が、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸及び酢酸セルロースからなる群のいずれかであることを特徴とする請求項 6 記載の澱粉エステル系ポリマーアロイ。

【請求項 8】 同一澱粉分子の反応性水酸基が、短鎖アシル基及び長鎖アシル基で置換されてなる澱粉エステル、又は、該澱粉エステルと生分解性樹脂とが混和されてなるポリマーアロイで全体又は部分が成形加工又は改質されてなることを特徴とする澱粉エステル系プラスチック加工品。

【請求項 9】 吸水率（23℃水道水に24時間浸漬後）0.5%以下でかつアイゾッド衝撃強さ1.8kgf・cm/cm以上を示す射出成形品であることを特徴とする請求項 8 記載の澱粉エステル系射出成形品。

【請求項 10】 膜厚100μm以下で、引張伸び（JIS K 6301）200%以上を示すフィルムであることを特徴とする請求項 8 記載の澱粉エステル系プラスチック加工品。

【請求項 11】 同一澱粉分子の反応性水酸基が、短鎖アシル基及び長鎖アシル基で置換されてなる澱粉エステルに、又は、該澱粉エステルと生分解性樹脂との混和物であるポリマーアロイに有機質又は無機質の補強性充填剤が添加されたプラスチック組成物で全体又は部分が成形加工されてなることを特徴とする澱粉エステル系プラスチック加工品。

【請求項 12】 短鎖アシル基及び長鎖アシル基をそれぞれ有する複数種のビニルエステルをエステル化試薬として用い、非水有機溶媒中でエステル化触媒を使用して澱粉と反応させて請求項 1 又は 2 の澱粉エステルを合成することを特徴とする澱粉エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、同一澱粉分子上の反応性水酸基がアシル基及びそれらの誘導体基（以下「アシル基」という。）で置換させてなる澱粉エステルに関する。さらに、生分解性の澱粉系プラスチック加工品の主体ポリマーとして好適な澱粉エステルに関する。

【0002】ここでプラスチック加工品とは、プラスチック組成物で全体又は部分が成形加工又は改質されてなる成形加工品及び改質加工品を含むものであり、成形加工には、射出成形、押出成形、インフレーション法、Tダイ法、カレンダー加工、圧縮成形（プレス成形）、トランスファー成形、注型法（キャスト）、積層法、真空成形、吹込み成形（ブロー成形）、発泡成形、塗装、流延、熱接着、延伸加工、等が含まれる（日本化学会編「第5版化学便覧 応用化学編Ⅰ」（平7-3-15）丸善、p773表10.22参照）。したがって、成形加工品には、立体形状を有する成形品ばかりでなくフィルム、シート、さらには塗工紙等も含まれる。また、改

質加工品には、天然系材料からなる紙、不織布等に改質剤として澱粉置換誘導体を添加する場合も含まれ、紙、加工紙、不織布等が含まれる。

【0003】

【背景技術】本発明に関連する、基本的な澱粉の変性方法としては、エステル化（アシル化）であり、それらの反応により作られた澱粉エステルは、低置換度の水系反応エステル化澱粉（澱粉エステル）として以前より知られている。（“澱粉科学ハンドブック”株式会社朝倉書店 p550）

また、高置換度の澱粉エステル（エステル化澱粉）に関しては、酸無水物をピリジン中でジメチルアミノピリジンやアルカリ金属を触媒として反応させる方法（“スターケケミストリー&テクノロジー”ウィスラー著、Academic Press発行、p332-336）、酸無水物中でアルカリ金属水酸化物水溶液を触媒として、100℃以上の高温で反応させる方法（特表平5-508185及びDie Stärke1972の3月号p73等）、更には、非水有機溶媒中で反応させる方法（特開平8-188601号公報）などが既に公知である。

【0004】上記で述べられた方法で作られた澱粉エステルは、近年、環境問題への意識が高まる中、各種の生分解性プラスチック材料に使用されているが、通常の熱可塑性プラスチック（熱可塑性樹脂）のような成形加工性（例えば、射出成形性、押出性、延伸性等）を得るには、各種合成樹脂と混合使用するにしろ、また単独で成形品やフィルムするにしても、汎用可塑剤（フタル酸エステル系、脂肪酸酸エステル系）が必要であった。

【0005】また、この様に可塑剤を使用して製造しても、射出成形品等の場合、耐衝撃性ポリスチレン（ハイインパクトポリスチレン）のような耐衝撃性を得難かった。アイゾッド（Izod）衝撃強さ（ASTM D256：-23℃）で、1.8kgf・cm/cm（17.64J/m）以上の耐衝撃性を有する成形品を得難かった。

【0006】また、インフレーションフィルムの場合、ポリエチレンの様な良好な延伸性（引張伸び）を得ることは困難であった。

【0007】特に、これらの傾向は、成形材料となるプラスチック組成物（プラスチック材料）中の澱粉エステルの割合が高くなると、顕著であった。

【0008】他方、これら衝撃強度や引張伸びを改善しようとして、澱粉エステル以外の生分解性樹脂（生分解性ポリマー）を混合させた場合、澱粉エステルよりも当該生分解樹脂の比率を高くしなければ、当該改善効果が得られず、澱粉エステルベースの生分解性プラスチックとは言い難いものとなる。

【0009】さらに、上記フタル酸エステル系や脂肪酸エステル系等の可塑剤は、野菜や食物さらには動物の成長に悪影響を与える環境ホルモンの疑いが持たれている。したがって、特に、土中に廃棄する生分解性プラス

チックの場合、上記のような可塑剤の添加は、避けるべきである。

【0010】本発明は、上記にかんがみて、可塑剤レスで又は可塑剤少量使用で熱可塑性可能な熱可塑性プラスチック材料として使用可能な澱粉エステルを提供することを目的とする。

【0011】本発明の他の目的は、衝撃強度や引張伸びに優れた熱可塑性プラスチック材料の調製が容易な澱粉エステルを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】毎年生産される原料で枯渇のおそれのない澱粉を使用し、可塑剤レス又は可塑剤少量使用の安全な生分解性プラスチックを開発すべく、本発明者は鋭意研究を行った結果、下記構成の新規な澱粉エステルに想到した。

【0013】同一澱粉分子の反応性水酸基が、炭素数2～4のアシル基（以下「短鎖アシル基」という。）及び炭素数6～18のアシル基（以下「長鎖アシル基」という。）で置換されてなり、長鎖アシル基置換度及び短鎖アシル基置換度が調整されて可塑剤レスでも熱可塑性して成形加工可能とされていることを特徴とする。

【0014】ここで、澱粉エステルとしては、示差熱分析によるガラス転移点（JIS K 7121：以下「ガラス転移点」という。）が140℃以下、望ましくは130℃以下を示すものが、成形加工性の見地から望ましい。ガラス転移点の下限は、通常80℃、望ましくは100℃とする。

【0015】上記成形加工性を有する又はガラス転移点を示す澱粉エステルとしては、例えば、長鎖アシル基置換度：0.06～2.0、短鎖アシル基置換度：0.9～2.7で、かつ合計アシル基置換度：1.5～2.95、であるものが、望ましくは長鎖アシル基置換度：0.1～1.6、短鎖アシル基置換度：1.2～2.1でかつ合計アシル基置換度：1.7～2.9であるものが、上記各特性を容易に得られて好適である。

【0016】なお、本発明の澱粉エステルは生分解性樹脂と混和させて澱粉エステル系のポリマーアロイとして、使用することもできる。この生分解性樹脂としては、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、酢酸セルロースのいずれかを特に好適に使用できる。

【0017】また、本発明の澱粉エステルは、当該澱粉エステル又は該澱粉エステルと生分解性樹脂とが混和されてなるポリマーアロイで全体又は部分を成形加工した成形加工品とすることができる。

【0018】当該成形加工品は、吸水率（23℃水道水に24時間浸漬後）0.5%以下で、かつ、アイゾッド衝撃強さ1.8kgf・cm/cm以上を示す射出成形品や、膜厚100μm以下で、引張伸び（JIS K 6301）200%以上を示すフィルムとすることができる。

【0019】さらに、本発明の澱粉エステルは、当該澱

粉エステルに又は該澱粉エステルと生分解性樹脂との混和物であるポリマーアロイに有機質又は無機質の補強性充填剤が添加したプラスチック組成物で、全体又は部分を成形加工又は改質したプラスチック加工品とすることができる。

【0020】

【手段の詳細な説明】以下、本発明の手段について詳細に説明する。ここで配合単位は特に断らない限り、重量単位である。なお、以下の説明で、各化合物の後の括弧内のCnは、アシル基対応炭素数がn個であることを意味する。

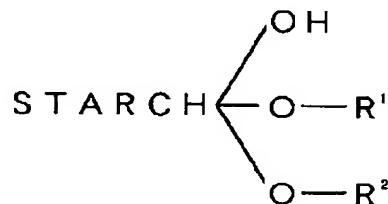
【0021】ここで置換度DS（Degree of Substitution）とは、澱粉誘導体における反応性水酸基（3個：2, 3, 6（又は4）位）のグルコース残基1個当たりの置換水酸基の平均値を意味し、DS=3のとき反応性水酸基の封鎖率（置換割合）は100%となる。

【0022】本発明者は前記課題を解決するために、鋭意努力をした結果、前記課題を解決するには澱粉自体に実用温度領域での熱可塑性を付与させることが重要であり、そのためには同一澱粉分子上に長鎖のアシル基、シクロアルキル基、アルキレン基、アリール基等の長鎖炭化水素含有基を、短鎖のアシル基、シクロアルキル基、アルキレン基、アリール基等の短鎖炭化水素含有基とともに結合させることが肝要であることを発見し、新規な下記構成の澱粉エステルに想到した。

【0023】当該澱粉エステルは、概念的には下記構造式で示されるものである。

【0024】

【化1】



【0025】（ただし、R¹：炭素数2～4の短鎖アシル基、R²：炭素数6～18の長鎖アシル基）

当該澱粉エステルの製造方法は、特に限定されないが、下記構成の澱粉エステルの製造方法を使用して、容易に製造することができる（特開平8-188601号公報（特許第2579843号公報）参照）。

【0026】「ビニルエステルをエステル化試薬とする澱粉エステルの製造方法であって、ビニルエステルとして、エステル基炭素数2～18のものをを用い、非水有機溶媒中でエステル化触媒を使用して澱粉と反応させることを特徴とする澱粉エステル。」

すなわち、本発明の生分解性澱粉エステルは、非水有機溶媒中でビニル化合物、酸無水物・酸ハロゲン化物、アルキルケテンダイマー、ラクトン類から導入される長鎖

10

20

30

40

50

7

アシル基を、同様の化合物から導入される短鎖アシル基とともに同一澱粉分子上の反応性水酸基の水素を置換させるアシル化（エステル化）により容易に合成することができる。

【0027】この様な手段により、

1) これらの反応基により、加熱時に可塑剤レス又は可塑剤少量使用で熱可塑性を有する澱粉エステルを合成でき、

2) それらの澱粉エステルは、該澱粉エステル以外の生分解性樹脂との相溶性は既存の高度変性澱粉エステル（前述の公知の方法により作成された）に比較して格段に高く、

3) 該澱粉エステルを主体するプラスチック組成物で全体又は部分が形成された成形加工品は、耐衝撃性（ハイインパクト）ポリスチレンと同様な耐衝撃性を有するものとなることが新たに判明した。

【0028】本発明の澱粉エステルの原料澱粉としては、①コーンスターチ、ハイアミローススターチ、小麦澱粉、米澱粉などの地上系未変性澱粉、②馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉などの地下系未変性澱粉、及び③それらの澱粉の低度エステル化・エーテル化・酸化・酸処理化・デキストリン化された澱粉エステル、等を単独又は複数併用して使用できる。

【0029】炭素数6～18の長鎖アシル基を置換反応により反応性水酸基上に導入するのに使用するアシル化（エステル化）試薬としては、炭素数5～17の長鎖炭化水素基がカルボニル基に結合されたエステル化（アシル化）反応部位（炭素数6～18）を有するアルキルケテンダイマー、環状エステル（カプロラクトン類）、酸無水物、酸ハロゲン化物又はビニル化合物等のうちから選択される1種又は2種以上を挙げることができる。

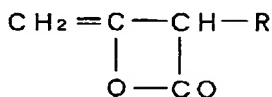
【0030】上記長鎖炭化水素基には、アルキル基、シクロアルキル基、アルキレン基、アリール基等及びそれらの誘導体基を含み、誘導体基としては、アリールアルキル基（arylyl）、アルキルアリール基（alkaryl）、アルコキシアルキル基等を挙げることができ、さらには、本発明の効果に影響を与えない範囲内でヒドロキシアルキル基、アミノアルキル基等の活性水素基を含むものも含まれる。

【0031】これらの化合物の中で、炭素数8～14がエステル化反応部位を有するエステル化試薬が、反応効率及び取り扱いの上で好ましい。

【0032】アルキルケテンダイマーとしては、色々なアルキル基が組み合わさって構成されているので、一般式として表すと、

【0033】

【化2】



8

【0034】（ただし、R：炭素数5～17のアルキル基、アルキレン基、アリール基それらの誘導体基）

環状エステル（カプロラクトン類）としては、ε-カプロラクトン（C6）、γ-カプリロラクトン（C8）、γ-ラウロラクトン（C12）、γ-ステアロラクトン（C18）、さらには、

一般式 $(\text{CH}_2)_n \text{COO}$ （ただし、 $n=5\sim 17$ ）

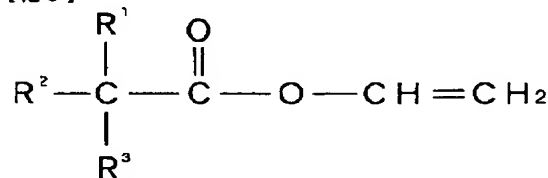
で示されるの大環状ラクトン等を単独又は複数併用して使用できる。

【0035】酸無水物及び酸ハロゲン化物としては、カプリル酸（C8）、ラウリン酸（12）、パルミチン酸（C16）、ステアリン酸（C18）、オレイン酸（C18）等のハロゲン化物又は無水物が使用可能である。

【0036】ビニル化合物としては、カプリル酸ビニル（C8）、ラウリン酸ビニル（12）、パルミチン酸ビニル（C16）、ステアリン酸ビニル（C18）、オレイン酸ビニル（C18）などの飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸ビニルエステルなどを、さらには、下記構造式で示される分岐飽和脂肪族カルボン酸ビニルエステルなど使用可能である。

【0037】

【化3】



【0038】（ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、全てアルキル基でこれらの合計炭素数は4～16である。）

非水極性有機溶媒としては、原料澱粉を溶解させ得るもので、具体的にはジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ピリジン等を、単独又は複数併用して、さらには、それらに他の有機溶媒を混合して使用できる。

【0039】また、エステル化（アシル化）触媒としては ①周期表中第5周期までに属する金属の水酸化物、鉍酸塩、炭酸塩、有機化合物もしくはアルカリ金属アルコキシド、②有機物層間転移触媒、③アミノ化合物の各群の内から1種又は2種以上を選択して使用する。これらの内で、①が反応効率及び触媒コストの見地から望ましい。

【0040】具体例としては、

①水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；酢酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウムなどのアルカリ金属有機酸塩；水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、p-トルエンスルホン酸バリウムなどのアルカリ土類金属有機酸塩；磷酸ナトリウム、磷酸カルシウム

ム、亜硫酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、硫酸カリウム、アルミン酸ナトリウム、亜鉛酸カリウムなどの無機酸塩；水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛などの両性金属水酸化物。

【0041】②ジメチルアミノピリジン、ジエチルアミノ酢酸などのアミノ化合物

N-トリメチル-N-プロピルアンモニウムクロリド、N-テトラエチルアンモニウムクロリドなどの第四アンモニウム化合物。

【0042】等が挙げられる。そして、これらの触媒を使用するタイミング及び方法に関しては特に限定されない。

【0043】炭素数2～4の短鎖アシル基を置換反応により反応性水酸基上に導入するのに使用するアシル化

(エステル化) 試薬としては、炭素数1～3の短鎖炭化水素基がカルボニル基に結合されたエステル化(アシル化)反応部位(炭素数2～4)を有するアルキルケテンダイマー、環状エステル(カプロラクトン類)、酸無水物、酸ハロゲン化物又はビニル化合物等のうちから選択される1種又は2種以上を挙げることができる。

【0044】具体的には、下記のものを例示できる。これらの化合物の中で、エステル化反応部位の炭素数2～3のアシル化試薬が、反応効率、微生物分解性及び取り扱いの上で好ましい。

【0045】環状エステル(カプロラクトン類)としては、 γ -ブチロラクトン(C3)、及び β -プロピオラクトン(C3)を単独又は併用して使用可能である。

【0046】酸無水物及び酸ハロゲン化物としては、酢酸(C2)、プロピオン酸(C3)、ブタン酸(C4)等のハロゲン化物又は無水物を、単独又は併用して使用可能である。

【0047】ビニル化合物としては、酢酸ビニル(C2)、プロピオン酸ビニル(C3)、ブタン酸ビニル(C4)、アクリル酸ビニル(C3)、イソクロトン酸ビニル(C4)などを使用可能である。

【0048】本発明における反応温度条件としては、特に限定されないが、通常30～200℃、好ましくは40～150℃とする。これらの反応温度は概ね全ての化合物に対して変更する必要はない。

【0049】澱粉上のエステル置換度(DS)に関しては、長鎖アシル基の場合は、そのアシル基の長さによって本発明の目的の一つとしての生分解性樹脂との混和性に影響するが、炭素数が最大の長鎖アシル基の場合でもDS0.05(反応性水酸基封鎖率2%)以下の置換度では所定の特性を澱粉に持たせることは難しい。また、炭素数最大のアシル基としては炭素数が19以上では反応効率が極端に低下するため、実際的ではない。

【0050】通常、長鎖アシル基DS:0.06～2.0(封鎖率:2～67%)、短鎖アシル基DS:0.9

～2.7(封鎖率:30～90%)で、かつ合計アシル基DS:1.5～2.95(封鎖率:50～98%)とする。

【0051】長鎖アシル基置換度が最小、短鎖アシル基置換度が最大の場合から、長鎖アシル基置換度が最大、短鎖アシル基置換度が最小の場合まで生分解性樹脂との混和性及び機械的物性上、極端な変化は見られない。そして、同じレベルの可塑剤レスの熱可塑化度を得るには、長鎖アシル基の炭素数の増大に対応してその置換度が低くてよい。

【0052】したがって、上記数値範囲は、特別な臨界的意義は有せず、上記範囲近傍でも本発明は、実施可能である。

【0053】望ましくは、長鎖アシル基DS:0.1～1.6(封鎖率:3～53%)、短鎖アシル基DS:1.2～2.1(封鎖率:40～70%)で、かつ合計アシル基DS:2.0～2.9(封鎖率:67～97%)とする。

【0054】なお、短鎖アシル基の炭素数を4以下としたのは、炭素数2～4の間では本発明における反応効率に差が無いと言う実験結果に基づく。

【0055】澱粉のガラス転移点(JIS K 7121)に関しては、転移点(転移温度)が高くなるにつれて生分解樹脂との相溶化が徐々に困難になり、通常、140℃以下、望ましくは80～130℃とする。140℃を超えると可塑剤無しでは相溶化が困難であることによる。なお、可塑剤を使用した場合は、140℃を超えても相溶化は可能であり、その場合でも、従来に比して、可塑剤の使用量が少なくてすむ。

【0056】次に、本発明の澱粉エステルと混和させてポリマーアロイとする生分解性ポリマー(生分解性樹脂)に関して述べる。

【0057】ここで、「混和(compability)」は、2種以上の物質が均質に相互分散している状態をいい、2種以上の物質が相互に「相溶性(miscibility)」を有する場合に混合させて得られる状態ばかりでなく、相互に「非相溶」であっても均質分散している状態も含む。

【0058】本発明の澱粉エステルは、前述のガラス転移温度(ガラス転移点)からも容易に判断されるように、油性の可塑剤を使用せずして熱可塑化が可能である。更に、本発明の澱粉エステルは既存の生分解性樹脂とブレンドするに際しても可塑剤を必要としない上に、混和性も従来技術で製造された澱粉エステル、例えば高置換度アセチル化澱粉(酢酸澱粉)などの澱粉エステルと比較して、格段に向上している。

【0059】上記生分解性ポリマーとしては、下記天然系(主としてセルロース系)又は合成系(重合物系)のものを好適に使用できる。

【0060】セルロース系:酢酸セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、プロピルセルロース、ヒドロキシ

ブチルセルロース等

重合物系：①ポリカプロラクトン（PCL：Polycaprolactone）、ポリ乳酸（PLA：Polylacticacid）、ポリアジペート、ポリヒドロキシブチレート（ポリヒドロキシアルカノエート類）、ポリヒドロキシブチレートバレエート（PHB/V）、琥珀酸-1,4-ブタンジオール重合物等の生分解性ポリエステル又はポリアミド

②ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリアルキレンオキシド

③ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリアクリル酸エステル、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニルポリマー

本発明の澱粉エステル又は上記ポリマーアロイをベースポリマーとしてプラスチック材料（澱粉エステル系組成物）を調製する場合に、他の副資材とともに使用するフィラー（充填剤）としては、下記各種フィラーが使用可能である。

【0061】なお、フィラーの形態は、粉末状、顆粒状、板状、柱状、繊維状、針状等、適宜、任意形態のものを選択できる。

【0062】無機系フィラー：タルク、酸化チタン、クレー、チョーク、ライムストーン、炭酸カルシウム、マイカ、ガラス、シリカ及び各種シリカ塩、ケイソウ土、ウォールアストナイト、各種マグネシウム塩、各種マンガン塩など。

【0063】有機系フィラー：澱粉及び澱粉誘導体、セルロース及びその誘導体、木粉、パルプ、ピカンファイバー、綿粉、穀物外皮、コットンリンター、木材繊維、バガスなど、

合成系フィラー：ガラス繊維、尿素重合体、セラミックなど。

【0064】

【発明の作用・効果】本発明の澱粉エステル、即ち、同一分子上にアルキル・アルキレン或いはアリールからなる長鎖置換基と短鎖置換基をエステルタイプの結合により有する澱粉エステルは、後述の実施例・比較例で支持されるごとく、従来の澱粉エステルやその他の化工澱粉又は未変性澱粉を可塑化するのに必要とされたエステル系可塑剤を必要とせずに、熱可塑化して成形加工が可能となる。

【0065】さらには、本発明の澱粉エステルは、驚くべきことに従来の合成及び発酵ポリエステルなどの生分解性ポリマーと非常に高い混和性を示し、製品要求性能に応じた生分解性ポリマーアロイを調製することが可能となる。

【0066】すなわち、本発明の澱粉エステルを使用すれば、衝撃強度や引張伸びに優れた熱可塑性プラスチック材料（澱粉エステル系組成物）の調製が容易となる。

【0067】

【実施例】(I) 以下、本発明の効果を確認するために行った実施例、比較例及び応用例について説明する。

【0068】＜実施例1＞ハイアミロースコーンスターチ25gをジメチルスルホキシド（DMSO）200gに懸濁させ、攪拌しながら90℃まで昇温し、20分間その温度に保持して糊化させる。この溶液に重炭酸ナトリウム20gを触媒として添加し、90℃を維持してラウリン酸ビニル（C12）17gを添加し、その温度で1時間反応させた。次に、更に酢酸ビニル（C2）37gを添加して、同じく80℃で1時間反応させる。その後、反応液を水道水中に流し込んで高速攪拌・粉砕を行い、濾過・脱水乾燥して実施例1の澱粉エステルを調製した。

【0069】＜実施例2＞実施例1において、ハイアミロースコーンスターチの代わりに酸処理したレギュラーコーンスターチを使用し、ラウリン酸ビニルの代わりにステアリン酸ビニル（C18）14gを使用した以外は、同様にして実施例2の澱粉エステルを調製した。

【0070】＜実施例3＞実施例1において、ラウリン酸ビニルの代わりにステアリン酸塩化物（C18）16gを使用した以外は、同様にして実施例3の澱粉エステルを調製した。

【0071】＜実施例4＞予備乾燥して水分1%以下にした市販コーンスターチ100gとDMSO800gを攪拌機付き2Lセパラブルフラスコに入れ、90℃に加熱し20分間保持して糊化させた。この溶液に臭化n-ブチル5g、ヘキサデシルケテンダイマー（C17）532gを滴下後、系内を減圧してDMSOを還流させながら90℃で5時間反応させた。その後大気圧まで戻し、無水酢酸126g・重炭酸ナトリウム103.8gを滴下し、還流温度で1時間反応させた。未反応物・副生物を流出させた後、水中で激しく攪拌しながら回収し、生成物を5Lの水で合計5回繰り返し洗浄して、実施例4の澱粉エステルを調製した。

【0072】＜実施例5＞実施例1において、ラウリン酸ビニルの代わりに2,2-ジメチルトリデカン酸ビニル（C15）18.5gを使用した以外は、同様にして実施例5の混合エステルを調製した。

【0073】＜実施例6＞実施例1において、ラウリン酸ビニルの代わりに、ヘキサン酸ビニル（C6）27gを使用した以外は、同様にして実施例6の澱粉エステルを調製した。

【0074】＜比較例1＞実施例1において、酢酸ビニル（C2）39.9gのみを使用した以外は、同様にして比較例1の澱粉エステル（酢酸澱粉）を調製した。

【0075】＜比較例2＞ハイアミロースコーンスターチ25gをDMSO200gに懸濁させ、80℃まで昇温し、20分間保持することにより糊化させる。この溶液に副生する酸の中和用として重炭酸ナトリウム39g

を加えた後、反応温度の20℃まで冷却し、無水酢酸48gを、澱粉の加水分解を押さえる様に、反応温度を20～25℃に維持しながら添加し、添加終了後、その温度で1時間反応させる。その後、実施例1と同様にして比較例2の澱粉エステルを調製した。

【0076】＜比較例3＞還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた1Lの4つ口フラスコにハイアミローススターチ46gを入れ、攪拌しながら無水酢酸150mLを添加する。続いて、一定の還流が起こるまで加熱する。沸騰温度は約125℃であった。1～2時間後、粘度が上昇し、3～4時間後には粘性の褐色がかかった透明な混合物が生じた。必要な反応時間である約5時間後、酢酸5～10mLを118℃で分溜し、続いてエタノール20mLを滴下して加えた。やや抑制した加熱で更に30分間攪拌し、続いてエタノールと無水酢酸の反応により生じた酢酸エチル及び酢酸からなる溶剤混合物を102～105℃で分溜する。次いで、加熱を止め、混合物を0.5～1h冷却する。続いて、再度エタノール20mLを滴下して加える。その後、メタノール約200mLで徐々に沈殿させる。生成物をアルコールで何度も洗浄し、吸引分離し、空气中で乾燥して比較例3の澱粉エステルを調製した。

* 【表1】

	長鎖置換度	短鎖置換度	合計置換度	ガラス転移点
実施例1	0.5 (C12)	1.95 (C 2)	2.45	110℃
実施例2	0.3 (C18)	1.95 (C 2)	2.25	120℃
実施例3	0.3 (C18)	1.93 (C 2)	2.23	117℃
実施例4	0.23 (C17)	1.89 (C 2)	2.12	103℃
実施例5	0.45 (C15)	1.88 (C 2)	2.33	115℃
実施例6	1.43 (C 6)	1.35 (C 2)	2.78	105℃
比較例1	0	2.45 (C 2)	2.45	165℃
比較例2	0	2.40 (C 2)	2.40	170℃
比較例3	0	2.20 (C 2)	2.20	167℃

【0084】＜試験2＞各澱粉エステル100部に対して表示の生分解性ポリマー30部を添加して混合（混合手段：プラストミル）したコンパウンドを二軸形押出機（L/D=32）を用いて40μmのフィルム（幅120mm）を押出して、該フィルムの透明性により各澱粉エステルと生分解性ポリマーとの混和性（Compability）を判定した。

【0085】なお、比較例の場合は、可塑剤としてトリアセチン（グリセロールトリアセテート）を澱粉エステル100部に対して40部を添加して可塑化させた後、個々の生分解性ポリマーと混合して熱可塑化させた。

【0086】また押出条件は、可塑化温度=170℃、Tダイ温度=170℃、押出速度10m/分、吐出量3kg/分である。

【0087】上記結果を表2に示すが、長鎖基を導入し

* 【0077】(2) 上記で調製した各実施例・比較例の澱粉エステルについて下記各項目の試験を行った。

【0078】＜試験1＞長鎖・短鎖アシル基置換度（DS）及びガラス転移点をそれぞれ下記方法で測定した。

【0079】(1) 長鎖・短鎖アシル基置換度…ケン化法（Genung & Mallet, 1941）にSmith (1967) の方法に準じて測定した（「澱粉・関連糖質実験法」株式会社学会出版センター、1986年10月10日発行、p291参照）。

【0080】上記方法におけるけん化物（アルカリ加水分解物）について、液相から液体クロマトにより同時に長鎖脂肪酸と短鎖脂肪酸の比率を分離定量して、長鎖・短鎖アシル基の置換度を求めた。

【0081】(2) ガラス転移点…「示差走査熱量計 DSC-50」（島津製作所社製）を用いて、JIS K7121 に準じて測定をした。

【0082】上記結果を表1に示すが、ほぼ同程度の水酸基置換率であっても、長鎖アシル基が存在することによりガラス転移点は、長鎖アシル基が存在しない場合に比較して格段に低くなる。このことは、可塑剤レスで熱可塑化が可能であることを示唆している。

【0083】

【表1】

た実施例は全て透明性を示し混和性が高いと判断される。これに対して、短鎖基のみの比較例は、全て不透明で可塑剤を使用しても混和性に劣ると判断される。

【0088】

【表2】

15

	P C L	P L A	酢酸セルロース
実施例 1	透明	透明	透 明
実施例 2	透明	透明	透 明
実施例 3	透明	透明	透 明
実施例 4	透明	透明	透 明
実施例 5	透明	透明	透 明
実施例 6	透明	透明	透 明
比較例 1	不 透 明	不 透 明	不透明
比較例 2	不 透 明	不 透 明	不透明
比較例 3	不 透 明	不 透 明	不透明

【0089】＜試験 3＞各澱粉エステル 100 部（比較例はトリアセチン 20 部を添加した後熱可塑化させて）に対して PCL 15 部を混合熱可塑化させたポリマーアロイから試験片を調製して、各試験片の吸水率及びアイゾッド衝撃強さをそれぞれ下記方法により測定した。

【0090】吸水率…射出成形したプラスチック円板（径 50mm×肉厚 3mm）を、23℃の水道水に 24 時間浸漬した後の吸水量を測定して求めた。

【0091】アイゾッド衝撃強さ…ASTM D256 に準じて、雰囲気温度 -23℃で測定をした。

【0092】上記試験結果を表 3 に示すが、短鎖基とともに長鎖基を導入した実施例は、短鎖基のみの比較例に比して、吸水率が格段に小さく（二桁近く異なる）とともに、アイゾッド衝撃強さも格段に大きいことが分かる。

【0093】

【表 3】

	吸水率 (%)	Izod 衝撃強さ (kgf·cm/cm)
実施例 1	0.1	4.5
実施例 2	0.1	5.1
実施例 3	0.2	4.8
実施例 4	0.1	4.5
実施例 5	0.12	4.7
実施例 6	0.1	4.1
比較例 1	10.5	1.0
比較例 2	8.0	0.6
比較例 3	11.0	0.7

16

【0094】＜試験 4＞各澱粉エステル 100 部（比較例はトリアセチン 40 部を添加した後熱可塑化させて）に対して PCL 40 部を混合熱可塑化させたポリマーアロイをインフレーション加工装置（吹き出し口径：100mm、円筒径：150mm）を用いて薄膜フィルムを作成して、下記項目の特性を観察又は測定した。

【0095】インフレーション状況…目視観察をする。

【0096】フィルム厚さ…マイクロメータで 5 箇所測定して平均値を求める。

10 【0097】フィルム引張伸び（E₁）…JIS K 6301 に準じて測定した。

【0098】試験結果を表 4 に示すが、インフレーション法により薄膜フィルムを作成する場合、ブレンド樹脂の場合には特に樹脂同志の相溶性の高さが要求される。一見、均一にブレンドされているように見えても、相溶性の無い樹脂同志では、薄膜化に際して熔融伸び・引張り伸びの不足から破断してしまう。このように、破断せずに薄膜フィルムを作成できる特性をもつポリマーは、その特性を持たないポリマーとは全く異なった物として位置づけられる。

【0099】

【表 4】

30

40

	インフレーション の 状 況	薄膜フィルム の 厚 さ	フィルム引張り 伸 び
実施例 1	良好	40 μ m	560%
実施例 2	良好	20 μ m	600%
実施例 3	良好	40 μ m	450%
実施例 4	良好	40 μ m	500%
実施例 5	良好	25 μ m	380%
実施例 6	良好	25 μ m	350%
比較例 1	破裂	作成不能	—
比較例 2	破裂	作成不能	—
比較例 3	破裂	作成不能	—

【要約】

【課題】 可塑剤レスで熱可塑化可能な熱可塑性プラスチック材料として使用可能な澱粉エステルを提供すること。

【解決手段】 同一澱粉分子の反応性水酸基の水素を、

炭素数 2～4 の短鎖アシル基及び炭素数 6～18 の長鎖アシル基で置換した短鎖・長鎖混合澱粉エステル。長鎖アシル置換度及び短鎖アシル基置換度を調整して、可塑剤レスでも熱可塑化して成形加工可能としたものである。